

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/034147 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/027, 7/032, 7/035, H05K 3/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012910
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 8 日 (08.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-295287 2002 年 10 月 8 日 (08.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉野 利純 (YOSHINO, Toshizumi) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町 大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 佐藤 邦明 (SATOU, Kuniaki) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町 大字砂山

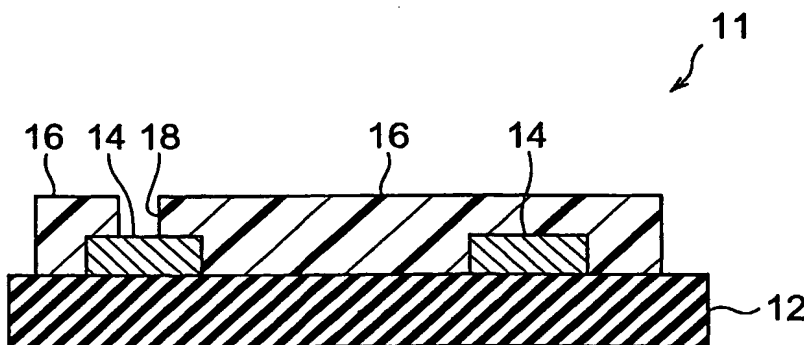
五番宅 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 上 面 雅 義 (JOU MEN, Masayoshi) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町 大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 浜 真 之 (HAMA, Masayuki) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町 大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 濱 田 啓 司 (HAMADA, Keishi) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町 大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 間 宮 勉 (MAMIYA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町 大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 葛 原 亨 (KATSURAHARA, Tooru) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町 大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 川 口 健 一 (KAWAGUCHI, Kennichi) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町 大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座一丁目 10 番 6 号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND, PHOTSENSITIVE ELEMENT, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN AND PRINTED WIRING BOARD USING THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板



(57) Abstract: A photosensitive resin composition, characterized in that it comprises (A) a polymer having a carbon-carbon double bond and a carboxyl group which is prepared by a procedure comprising reacting an epoxy compound having a structure obtained by the bonding of a glycidyloxy group to a main chain comprising an aromatic ring, an alkylene group and an oxygen atom with an unsaturated carboxyl compound having a double bond and a carboxyl group and then reacting the resultant reaction product with an acid

anhydride, (B) a photopolymerizable monomer, (C) a photopolymerization initiator and (D) a curing agent capable of reacting with functional groups of the above polymer and/or the photopolymerizable monomer. The photosensitive resin composition allows the formation of a solder resist being excellent in characteristics of resolution, intimately contacting property, the resistance to PCT, the resistance to electrolytic corrosion, thermal resistance and impact resistance.

(57) 要約: 本発明の感光性樹脂組成物は、(A) 芳香環とアルキレン基と酸素原子とからなる主鎖にグリシジルオキシ基が結合した構造のエポキシ化合物と、二重結合及びカルボキシル基を有する不飽和カルボキシル化合物と、の反応物に酸無水物を反応させてなる、炭素-炭素二重結合及びカルボキシル基を有するポリマーと、(B) 光重合性モノマーと、(C) 光ラジカル重合開始剤と、(D) 前記ポリマー及び/又は前記光重合性モノマーの官能基と反応性を有する硬化剤と、を含むことを特徴とするものである。この感光性樹脂組成物により、解像度、密着性、耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性の特性に優れたソルダーレジストの形成が可能となる。

WO 2004/034147 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板

技術分野

- 5 【0001】 本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板に関する。

背景技術

- 10 【0002】 従来より、プリント配線板の導体層面を保護するために、当該面上に溶剤レジストを形成することが行われている。溶剤レジストは、Ball Grid Array (BGA)、Pin Grid Array (PGA)、Chip Scale Package (CSP) 等において、実装部品をプリント配線板に接合するためのはんだ付け工程の際に、導体層上の不必要な部分にはんだが付着することを防ぐ役割を有しているほか、実装部品接合後のプリント配線板の導体層を保護するための永久マスクとしての役割も有している。

- 15 【0003】 このような溶剤レジストの形成方法としては、例えば、プリント配線板の導体層上に熱硬化性樹脂をスクリーン印刷する方法が知られているが、この方法はレジストパターンの高解像度化が困難であるという問題を有していた。

- 20 【0004】 そこで、レジストパターンの高解像度化を達成するための方法の一つとして、感光性樹脂組成物を用いたアルカリ現像型のレジストパターンの形成方法が開発された。この方法においては、プリント配線板の導体層上に感光性樹脂組成物からなる層を形成させた後、所定部分に活性光線を照射して硬化させ、未露光部をアルカリ溶液で除去することにより高解像度のレジストパターンの形成を行う。この方法に用いられる感光性樹脂組成物としては、特開昭61-243869号公報に記載されている液状レジストインキ組成物や、特開平1-141904号公報に記載されている感光性熱硬化性樹脂組成物等が知られている。
- 25

発明の開示

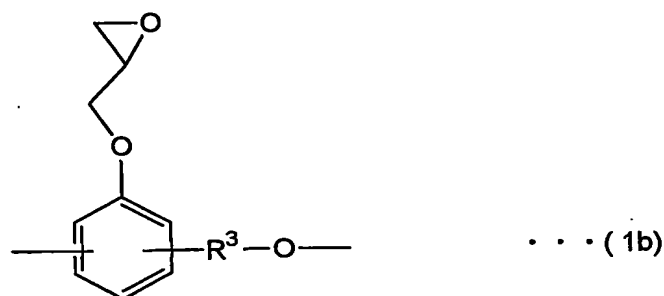
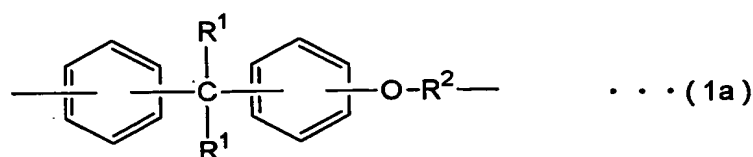
【0005】 しかし、上記従来技術の感光性樹脂組成物を用いたアルカリ現像型のレジストパターンの形成方法では高解像度化は達成できるものの、ソルダーレジストである感光性樹脂組成物の層とプリント配線板の導体層との密着性が悪く、感光性樹脂組成物層がプリント配線板から剥離してしまう問題があった。また、このソルダーレジストを有するプリント配線板をプレッシャークッカーテスト（PCT）において高温、高湿下に数時間晒すと、ソルダーレジストにふくれが発生したり、またソルダーレジストの電気特性の低下が見られたりする場合があった。このように、このプリント配線板は、耐PCT性や耐電食性が不十分となっていた。

【0006】 さらに、最近では、実装部品の多くは挿入実装ではなく、はんだによる表面実装によって接合される傾向にある。かかる表面実装においては、プリント配線板の実装部品の接合部に予めクリームはんだを塗布し、配線板全体を赤外線等により加熱してはんだをリフローさせて実装部品の接合を行っている。この場合、実装の際にプリント配線板全体が高温に晒されることになり、上記従来技術の感光性樹脂組成物をソルダーレジストとして用いると、温度の急激な変化等の熱衝撃によってこのレジストにクラックや剥離が発生し易い傾向にあった。このため、上記ソルダーレジストを備えるプリント配線板は、表面実装を行うためには耐熱性及び耐熱衝撃性の特性が不十分であった。

【0007】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、高解像度が達成できるのみならず、密着性、耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性にも優れるソルダーレジストの形成が可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、かかる感光性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形成方法及びプリント配線板を提供することを目的とする。

【0008】 上記目的を達成するために、本発明は、(A) 下記一般式（1a）で表される繰り返し単位及び（1b）で表される繰り返し単位を有するエポキシ

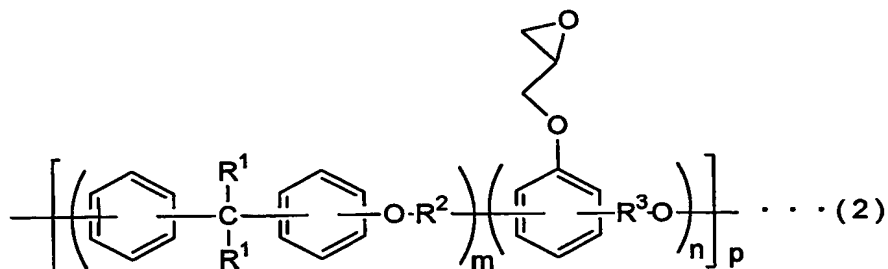
化合物と、炭素－炭素二重結合及びカルボキシ基を有する不飽和カルボキシ化合物との反応物に、酸無水物を反応させてなる炭素－炭素二重結合及びカルボキシ基を有するポリマー（以下、「A成分」という。）と、（B）光重合性モノマー（以下、「B成分」という。）と、（C）光ラジカル重合開始剤（以下、「C成分」という。）と、（D）カルボキシ基と反応する硬化剤（以下、「D成分」という。）とを含む感光性樹脂組成物を提供する。



〔式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 はアルキレン基を示す。〕

【0009】 本発明の感光性樹脂組成物においては、バインダーポリマーであるA成分に、B成分及びD成分が異なる反応経路で結合し、架橋体を形成するものと考えられるため、高解像度のレジストパターンの形成が可能となる。また、硬化物をプリント配線板のソルダーレジストとして用いた場合に、ソルダーレジストと、プリント配線板の導体層との密着性を向上させることができ、ソルダーレジストの剥離を大幅に低減することが可能となる。更に、ソルダーレジストの耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性も向上させることができる。

【0010】 上記エポキシ化合物としては、下記一般式（2）で表されるポリマーが好ましい。

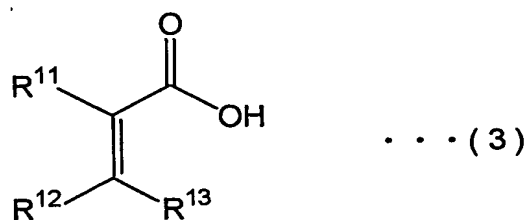


[式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 はアルキレン基を示し、 m 及び n は $m+n$ が2～50となるような正の整数であり、 p は正の整数である。]

- 5 【0011】 エポキシ化合物として上記一般式(2)で表されるポリマーを用いることにより、硬化物をソルダーレジストとして用いる際のソルダーレジストの剥離が更に生じ難くなる。

【0012】 不飽和カルボキシル化合物としては、下記一般式(3)で表される化合物が好ましく、かかる化合物は(メタ)アクリル酸であるとより好ましい。

10



[式中、 R^{11} は水素原子又はアルキル基、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、スチリル基、フルフリル基又はシアノ基を示す。]

- 15 【0013】 また、不飽和カルボキシル化合物としては、炭素-炭素二重結合を有する二塩基酸のモノエステル(以下、「不飽和二塩基酸モノエステル」という。)を用いることもできる。この不飽和二塩基酸モノエステルは、酸無水物と水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物とを反応させて得られたモノエステルであるとより好ましい。

【0014】 不飽和カルボキシル化合物として上記一般式(3)で表される化

合物又は不飽和二塩基酸モノエステルを用いることにより、感光性樹脂組成物の架橋密度を向上させ、より強靱な硬化物を得ることが可能となる。

【0015】 また、上記感光性樹脂組成物は、エラストマー及び／又はフェノキシ樹脂を含有していると好ましい。感光性樹脂組成物中にエラストマーやフェノキシ樹脂を含有させることにより、得られるソルダーレジストの導体層との密着性が更に優れるようになる。

【0016】 さらに、上記感光性樹脂組成物は、ブロックイソシアネートを含有していると好ましい。ブロックイソシアネートを含有させることにより、架橋密度の高い強靱な硬化物が得られるようになる。

【0017】 さらに、本発明の感光性樹脂組成物中には、上述の成分に加えて、炭素－炭素二重結合を有する重合性化合物の非エラストマー状重合体を更に含有させることもできる。感光性樹脂組成物がこのような重合体を含有していると、より高い強度を有する硬化物が得られるようになるとともに、回路形成用の基板等に対する密着性も更に向上する。

【0018】 本発明はまた、支持体と、この支持体上に形成された上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層とを備えることを特徴とする感光性エレメントを提供する。

【0019】 さらに、絶縁基板とこの絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを備える積層基板における絶縁基板上に、導体層を覆うように本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を積層させる工程、この感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる工程、及びこの露光部以外の部分を除去する工程を有するレジストパターンの形成方法を提供する。

【0020】 本発明はまた、絶縁基板と、この絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、導体層を覆うように絶縁基板上に形成されているレジスト層とを備えるプリント配線板であって、レジスト層が、上記本発明の感光性

樹脂組成物の硬化物からなるものであり、このレジスト層は、導体層の少なくとも一部が露出するように開口部を有するプリント配線板を提供する。

図面の簡単な説明

【0021】

5 図1は、感光性エレメントの一実施形態を示す模式断面図である。

図2は、プリント配線板の一実施形態を表す模式断面図である。

発明を実施するための最良の形態

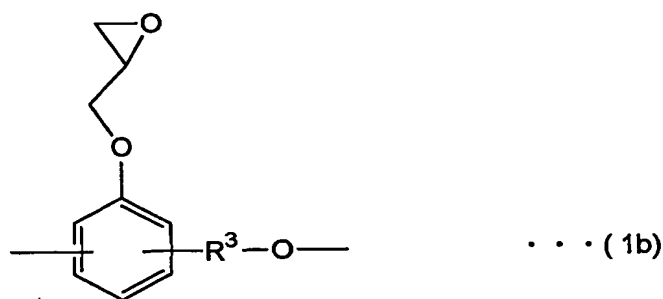
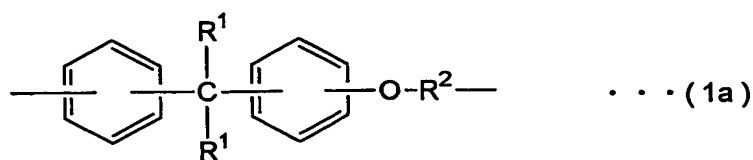
10 【0022】 本発明の感光性樹脂組成物は上述のようにA～D成分を含有している。この感光性樹脂組成物においては、活性光線の照射による硬化（架橋）は以下に示す複数の経路で生じているものと推測される。そして、このような複数の経路で硬化が生じることによって、上述したような優れた特性が得られるようになるものと考えられる。すなわち、バインダーポリマーとして機能するA成分は炭素－炭素二重結合を有しているため、B成分が重合する際にA成分も重合に取り込まれ架橋構造が形成される。また、A成分はカルボキシル基をも有しているため、D成分としてカルボキシル基との反応性を有する硬化剤を使用すること
15 で、A成分とD成分との架橋構造が形成される。さらには、D成分がB成分中の官能基（例えば、水酸基）とも反応し得る硬化剤である場合、D成分が高分子量化したB成分と反応して架橋構造が形成される。なお、C成分は、光照射により活性種（ラジカル）を発生し、B成分やA成分の重合を開始させる成分である。
20 但し、硬化のメカニズムは必ずしもこれらに限定されない。

【0023】

（A成分）

A成分は、（A1）下記一般式（1a）で表される繰り返し単位及び下記一般式（1b）で表される繰り返し単位を有するエポキシ化合物（以下、「A1成分」という。）と、（A2）炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有する不飽和カルボキシル化合物（以下、「A2成分」という。）と、を反応させてなる反応物（以
25

下、「A 3 成分」という。) と、(A 4) 酸無水物 (以下、「A 4 成分」という。) と、を反応させてなる炭素—炭素二重結合及びカルボキシル基を有するポリマーである。なお、以下の式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記と同義である。



5

【0024】 上記一般式 (1 a) で表される繰り返し単位 (以下、「1 a 単位」という。) と上記一般式 (1 b) で表される繰り返し単位 (以下、「1 b 単位」という。) においては、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に炭素数 1~6 のアルキレン基であると好ましく、炭素数 1~3 のアルキレン基であるとより好ましく、メチレン基であると更に好ましい。これらの繰り返し単位を有する A 1 成分は、公知の方法でフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型樹脂 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール Z 又はこれらのハロゲン化物等) 及びエピハロヒドリンから得ることができる。

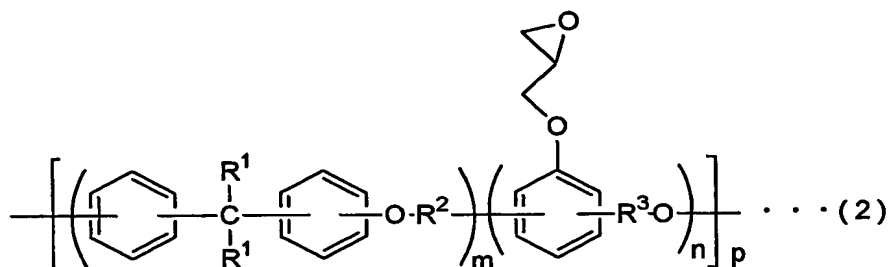
10

【0025】 このような A 1 成分は、1 a 単位及び 1 b 単位の交互共重合体、ブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであつてもよく、交互共重合体又はブロック共重合体であると好ましい。

15

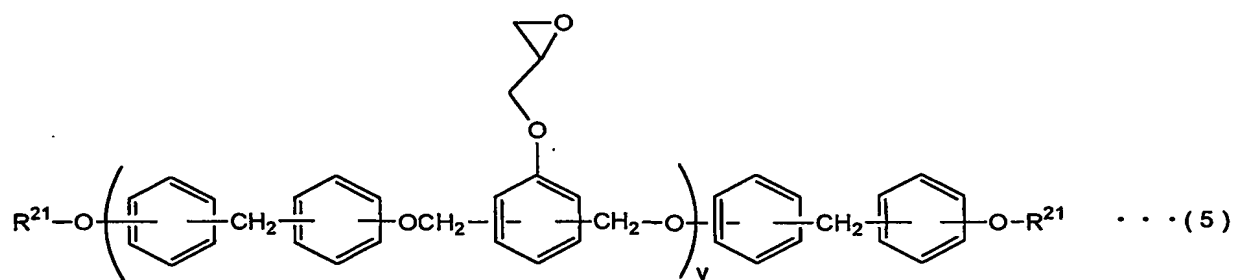
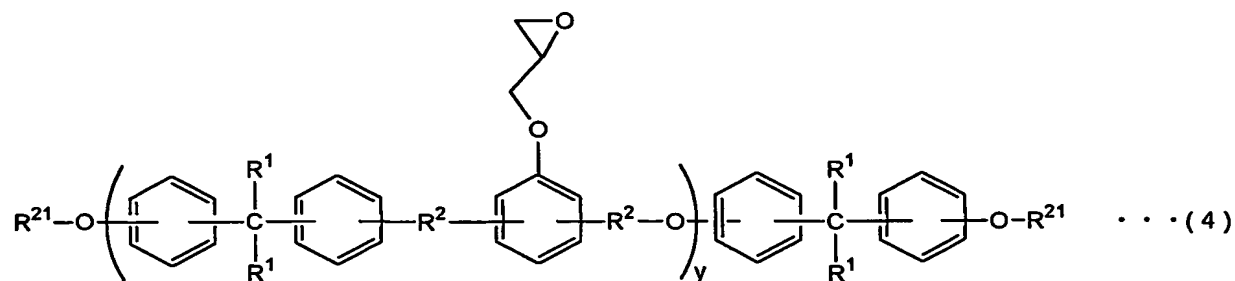
【0026】 A 1 成分としては、例えば下記一般式 (2) で表されるポリマーが好ましく、かかるポリマーは上記 1 a 単位及び 1 b 単位から構成されている。

なお、ポリマーの末端は、1 a 単位及び1 b 単位のどちらであってもよく、1 a 単位が末端となる場合、ビスフェノールにおける水酸基がグリシジル基等の置換基により置換されているようによい。



【0027】 式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記と同義である。 m 及び n は $m+n$ が2～50の整数、好ましくは2～30の整数、より好ましくは2～20の整数となるような正の整数であり、また p は正の整数、好ましくは1～25の整数、より好ましくは1～15の整数、更に好ましくは1～10の整数である。

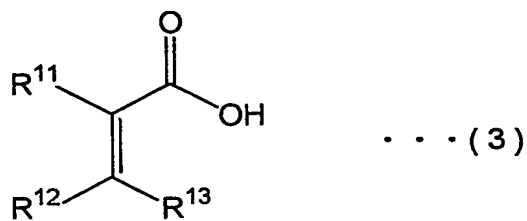
【0028】 A1成分としては、下記一般式(4)で表される化合物が好ましく、下記一般式(5)で表される化合物がより好ましい。下記一般式(4)及び(5)中、 R^1 及び R^2 は上記と同義であり、 R^{21} は水素原子又はグリシジル基を示し、 y は、1～50の整数を示す。例えば、下記一般式(5)において R^{21} がグリシジル基である化合物は、YDPFシリーズ(東都化成社製)として商業的に入手可能である。A1成分として、これらのエポキシ化合物を用いることにより、解像度、密着性、耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性の特性を更に向上させることが可能となる。



5 【0029】 A2成分は、炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有する化合物である。このA2成分は、A1成分と反応して分子中に炭素－炭素二重結合を導入すると共に水酸基を生じさせることを目的として用いられる。

10 【0030】 A1成分とA2成分との反応は、少なくともA1成分におけるエポキシ基とA2成分におけるカルボキシル基との間で生じていればよく、かかる反応により得られるA3成分は、分子中に炭素－炭素二重結合と水酸基とを有するようになる。

【0031】 より具体的には、A2成分としては、下記一般式(3)で表される化合物が好ましい。



15

【0032】 式中、 R^{11} は水素原子又はアルキル基、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、スチリル基、フルフリル基又はシアノ基を示す。この場合、アルキル基としてはメチル基がより好ましい。

5 【0033】 上記一般式(3)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等が例示できる。また、感光性樹脂組成物中には上記一般式(3)で表される化合物の二量体を更に含んでもよく、かかる二量体としては、アクリル酸の二量体が例示できる。なお、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレート等の同様の化合物又は官能基において同義である。

10 【0034】 上記一般式(3)で表されるA2成分としては、(メタ)アクリル酸が好ましい。A2成分として(メタ)アクリル酸を用いることにより、A1成分との反応を良好に行うことができる。さらに、得られるA成分が硬化反応を効率よく生じるようになり、より強靱な硬化物を得ることが可能となる。

15 【0035】 また、A2成分としては、不飽和二塩基酸モノエステルを用いることもできる。かかるモノエステルは、二塩基酸の有する2つのカルボキシル基の一方が、二重結合を有する化合物によってエステル化された化合物である。

20 【0036】 このモノエステルとしては、酸無水物と水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物とを反応させてなるモノエステル、又は酸無水物とグリシジル基を有する(メタ)アクリレート化合物とを反応させてなるモノエステルが好適であり、前者のモノエステルがより好ましい。

25 【0037】 不飽和二塩基酸モノエステルを合成するための酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が例示できる。

【0038】 また、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が例示でき、グリシジル基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレートが例示できる。

【0039】 上述したA1成分とA2成分とを反応させることによりA3成分が得られる。A1成分とA2成分とを反応させる際には、A2成分は、A1成分の全てのエポキシ基と反応させてもよく、成分比を変化させてA1成分における一部のエポキシ基のみがA2成分と反応するようにしてもよい。

【0040】 この反応においては、A1成分のエポキシ基1当量に対して、A2成分のカルボキシル基の当量が、0.8～1.10当量となるようにすることが好ましく、0.9～1.0当量となるようにするとより好ましい。

【0041】 また、A1成分とA2成分との反応は、有機溶剤に溶解させて行うことができる。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶媒等が例示できる。

【0042】 さらに、上記反応においては触媒等を添加するとより好ましい。触媒としては、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルア

ンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン等が例示できる。触媒の添加量は、A 1成分とA 2成分との合計100重量部に対して、0.1～10重量部とすることが好ましい。このような触媒等を添加することによって、

5 A 1成分とA 2成分との反応をより短時間で行うことが可能となる。

【0043】 加えて、上記反応においては重合禁止剤を添加すると更に好ましい。重合禁止剤としてはヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等が例示できる。重合禁止剤の添加量は、A 1成分とA 2成分との合計100重量部に対して、0.01～1

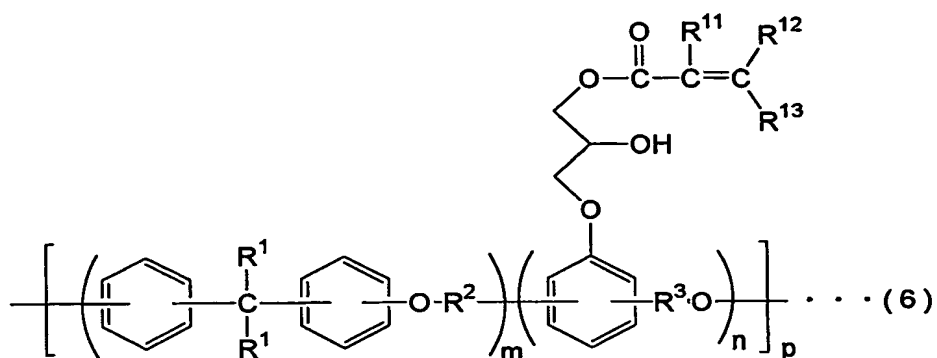
10 重量部であることが好ましい。重合禁止剤を添加することにより、望ましくない副反応であるA 1成分自身の重合反応を低減でき、A 1成分とA 2成分との反応をより効率よく生じさせることができる。また、この反応の反応温度は、60～150℃とすることが好ましく、80～120℃とすることがより好ましい。

【0044】 なお、A 1成分とA 2成分との反応においては、A 2成分として、

15 上記の化合物に加えて無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の3以上のカルボキシル基を有する多塩基酸無水物を併用することもできる。

【0045】 A 1成分とA 2成分との反応により得られるA 3成分としては、下記一般式(6)で表される繰り返し単位を有するポリマーが好適である。なお、

20 以下の式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 m 、 n 及び p は上記と同義である。



【0046】 A3成分と反応させるA4成分は酸無水物であり、A成分にカルボキシル基を導入することを目的として用いられる。A3成分とA4成分との反応は少なくともA3成分における水酸基とA4成分との間で生じていればよい。

5 このような反応により得られたA成分は、分子中にA3成分とA4成分との反応に基づくカルボキシル基と、A1成分とA2成分との反応に基づく炭素－炭素二重結合とを有するようになると考えられる。

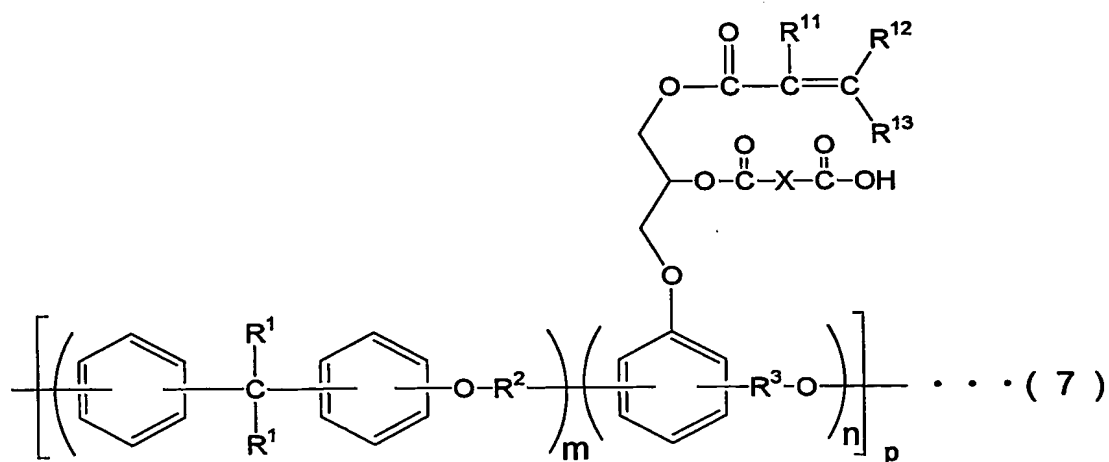
10 【0047】 A4成分としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が例示できる。なお、A4成分は、不飽和二塩基酸モノエステルを得るための反応において用いた酸無水物と同一のものであってもよく、異なるものであってもよい。

15 【0048】 上記反応により得られるA成分の酸価は、30～150mg KOH/gであることが好ましく、50～120mg KOH/gであることがより好ましい。A成分の酸価が30mg KOH/g未満の場合、得られる感光性樹脂組成物の未硬化部のアルカリ溶液への溶解性が低下し、レジストパターン形成時の現像性が悪くなる傾向にあり、150mg KOH/gを超えると、得られる感光性樹脂組成物の硬化後の電気特性が低下する傾向にある。

20 【0049】 A3成分とA4成分との反応においては、A3成分の水酸基1当量に対してA4成分の無水カルボキシル基(－CO－O－CO－)を0.1～1.

0当量とすることが好ましく、0.3～0.9当量とすることがより好ましく、0.4～0.7当量とすることが更に好ましい。A3成分とA4成分との当量比を上記範囲内とすることで、A成分の酸価を上述した好適な範囲とすることができる。なお、かかる反応における反応温度は60～120℃とすることが好ましい。

【0050】 こうして得られるA成分として好適なポリマーは下記一般式(7)で表されるポリマーである。なお、下記の式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 m 、 n 及び p は上記と同義であり、Xはエチレン基、エテニレン基、置換エチレン基又は置換エテニレン基を示す。なお、置換基が複数あるときは当該複数の置換基が連結していてもよい。Xは、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等の酸無水物の残基であることが好ましい。ここで、酸無水物の残基とは、上記のような酸無水物から無水カルボキシル基を除いた2価の基をいう。



【0051】

(B成分)

B成分である光重合性モノマーは、活性光線の照射により光重合し得る成分であり、A成分と重合反応を生じることにより架橋構造を形成し得る。B成分は、A成分を溶解することにより感光性樹脂組成物の粘度を低下させ、取り扱い等の簡便化を図ることも可能にし、いわゆる反応性希釈剤としても機能する。

- 5 **【0052】** B成分としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、N，N-ジメチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミドや、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのポリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸の（メタ）アクリレート類、トリグリシジルイソシアヌレート等のグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート類、ジアリルフタレート等が例示できる。B成分としてこれらの化合物を添加することにより、光感度や架橋密度の特性を向上させることができ、得られる硬化物を更に強靱なものとする
- 10 ことが可能となる。
- 15

【0053】

（C成分）

- C成分である光ラジカル重合開始剤は、活性光線の照射によりラジカル活性種を生じ、A成分及びB成分のラジカル重合反応を開始する成分である。C成分としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2，2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2，2-ジエトキシアセトフェノン、N，N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアン
- 20
- 25

トラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、
2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類；
2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロ
ロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン
5 類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルメチルケタール等のケタール類；
ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、
4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチルー
4,4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、4-ベンゾイル-4'-
メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類；2-（o-クロロフェニ
10 ル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-クロロフェニル）-
4,5-ジ（m-メトキシフェニルイミダゾール二量体、2-（o-フルオロフ
ェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-メトキシフェニ
ル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（p-メトキシフェニル）
-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ（p-メトキシフェニル）
15 -5-フェニルイミダゾール二量体、2-（2,4-ジメトキシフェニル）-4,
5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール
二量体、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス（9,9'-アクリジニル）ヘ
プタン等のアクリジン誘導体、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホ
スフィンオキサイド等が例示でき、これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ
20 て使用することができる。

【0054】 また感光性樹脂組成物中には、上記のC成分とともに光開始助剤
を併用することもできる。光開始助剤としては、N,N-ジメチルアミノ安息香
酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペン
チルー4-ジメチルアミノベンゾエート、ジメチルエタノールアミン、トリエ
25 ルアミン、トリエタノールアミン等の3級アミンが例示でき、これらは単独で、
又は2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、光開始助剤を併用す

る場合、その添加量は感光性樹脂組成物の全重量を基準として0.1～20重量%とすることが好ましい。

【0055】

(D成分)

- 5 D成分は、A成分及び／又はB成分の官能基と反応性を有する硬化剤である。A成分は上述のようにカルボキシル基を有しており、場合によっては水酸基等のカルボキシル基以外の官能基を分子中に有し得る。また、B成分はその化学種により様々な官能基（例えば、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等）を有する。したがって、D成分としては、かかる官能基と反応し得る官能基を有する化合物
- 10 を用いる。例えば、エポキシ基及び／又はアミノ基を有する硬化剤がD成分として例示でき、かかる硬化剤によればA成分やC成分中のカルボキシル基と反応を生じ得る。このように、D成分が有すべき官能基は、A成分やB成分の化学構造に応じて適宜決定することができる。D成分は、A成分及び／又はB成分の官能基と反応し得る官能基を2以上有する多官能硬化剤であることが好ましい。

- 15 【0056】 D成分として例えばエポキシ基を有する化合物を用いる場合、かかる化合物としては、上述したA成分と異なる構造を有するものがより好ましい。このようなエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型
- 20 エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、ピキシレノール型エポキシ樹脂等が例示できる。

- 【0057】 エポキシ化合物としては、上述したもの以外のエポキシ化合物を更に含有させてもよい。このようなエポキシ化合物としては、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、エポキシ基含有ポリアミド樹脂、エポキシ基含有ポリアミドイミド樹脂、YX4000（ジャパンエポキシレジン社製）等のビフェニル型エ
- 25 ポキシ樹脂、エピクロンHP7200（大日本インキ化学工業社製）等のジシク

ロ型エポキシ樹脂、エピクロン430（大日本インキ化学工業社製）、ELM100、ELM120、ELM434（以上、住友化学工業社製）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、デナコールEX-721（ナガセ化成工業社製）等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、エピクロンHP-4032（大日本インキ化学工業社製）、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート（日産化学工業社製）等の複素環型エポキシ樹脂、EBPS-300（東都化成社製）、EXA-4004（大日本インキ化学工業社製）等の変性ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が例示できる。

【0058】 感光性樹脂組成物中に、これらのエポキシ化合物を更に含有させる場合、その配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して、0.01～20重量部であることが好ましく、0.1～10重量部であることが好ましい。

【0059】 また、上述したエポキシ化合物以外の化合物をD成分として含有させることもできる。このようなD成分としては、例えば、トリアミノトリアジン、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサプトキシメラミン等のメラミン化合物、ジメチロール尿素等の尿素化合物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。

【0060】 なお、D成分としてエポキシ樹脂を用いる場合には、エポキシ樹脂の反応を促進させる触媒を更に含有させてもよい。触媒としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ）、2，4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾール（1）]-エチル-S-トリアジン（C11Z-A）（以上、四国化成社製）等のイミダゾール触媒；ベンジルメチルアミン等の第3級アミン化合物；三フッ化ホウ素等のルイス酸類等が例示できる。

【0061】

（エラストマー）

本発明の感光性樹脂組成物は、エラストマーを更に含有しているとより好適なものとなる。感光性樹脂組成物中にエラストマーを含有させることにより、ソル

ダーレジストに用いた際に、導体層との密着性をより良好にすることができ、更に、感光性樹脂組成物の硬化後の耐熱性、柔軟性及び強靱性を向上させることが可能となる。

【0062】 感光性樹脂組成物に含有させ得るエラストマーとしては、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコン系エラストマー等が例示できる。

【0063】 スチレン系エラストマーとしては、スチレンーブタジエンスチレンブロックコポリマー、スチレンーイソプレンースチレンブロックコポリマー、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロックコポリマー、スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロックコポリマーが例示できる。スチレン系エラストマーにおけるスチレン成分としては、スチレンの他に、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン等のスチレン誘導体を用いることができる。

【0064】 スチレン系エラストマーは、商業的には、タフブレン、ソルブレンT、アサブレンT、タフテック（以上、旭化成工業社製）、エラストマーAR（アロン化成社製）、クレイトンG、カリフレックス（以上、シェルジャパン社製）、JSR-TR、TSR-SIS、ダイナロン（以上、日本合成ゴム社製）、デンカSTR（電気化学社製）、クイントック（日本ゼオン社製）、TPE-SBシリーズ（住友化学社製）、ラバロン（三菱化学社製）、セプトン、ハイブラー（以上、クラレ社製）、スミフレックス（住友ベークライト社製）、レオストマー、アクティマー（以上、理研ビニル工業社製）等として入手可能である。

【0065】 オレフィン系エラストマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン等の炭素数2～20の α -オレフィンの単独又は共重合体；エチレンープロピレン共重合体（EPR）；エチレンープロピレンージエン共重合体（EPDM）；ジシクロペンタジエン、1,4-ヘ

キサジエン、シクロオクタンジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソプレン等の炭素数2～20のジエンと α -オレフィンとの共重合体；ブタジエン-アクリロニトリル共重合体にメタクリル酸を共重合したカルボキシ変性NBR；エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム；エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム；プロピレン- α -オレフィン共重合体ゴム、ブテン- α -オレフィン共重合体ゴム等が例示できる。

【0066】 オレフィン系エラストマーは、商業的には、ミラストマ（三井石油化学社製）、EXACT（エクソン化学社製）、ENGAGE（ダウケミカル社製）、水添スチレン-ブタジエン共重合体であるDYNABON HSBR、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体であるNBRシリーズ、架橋点を有する両末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体であるXERシリーズ（以上、日本合成ゴム社製）等として入手可能である。

【0067】 ウレタン系エラストマーは、短鎖ジオール及びジイソシアネートからなるハードセグメントと、長鎖ジオール及びジイソシアネートからなるソフトセグメントと、から構成される。長鎖ジオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ（1,4-ブチレンアジペート）、ポリ（エチレン-1,4-ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン、ポリ（1,6-ヘキシレンカーボネート）、ポリ（1,6-ヘキシレン-ネオペンチレンアジペート）等が例示でき、長鎖ジオールの数平均分子量は、500～10000であることが好ましい。短鎖ジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ビスフェノールA等が例示でき、短鎖ジオールの数平均分子量は、48～500であることが好ましい。上記ウレタン系エラストマーは、商業的にはPANDEX T-2185、T-2983N（以上、大日本インキ化学工業社製）等として入手可能である。

【0068】 ポリエステル系エラストマーは、ジカルボン酸又はその誘導体とジオール化合物又はその誘導体とを重縮合して得られるエラストマーである。ジ

カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及びこれらの芳香環がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが例示でき、これらの化合物の1種又は2種以上を用いることができる。ジオール化合物としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール等の脂肪族又は脂環式ジオール；ビスフェノールA、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）-プロパン、レゾルシン等が例示でき、これらの化合物の1種又は2種以上を用いることができる。また、芳香族ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート）をハードセグメント成分、脂肪族ポリエステル（例えば、ポリテトラメチレングリコール）をソフトセグメント成分としたマルチブロック共重合体を用いることができる。上記のポリエステル系エラストマーは、商業的には、ハイトレル（デュポン-東レ社製）、ペルブレン（東洋紡績社製）、エスペル（日立化成工業社製）等として入手可能である。

【0069】 ポリアミド系エラストマーは、ポリアミドからなるハードセグメントと、ポリエーテル又はポリエステルからなるソフトセグメントと、から構成されるエラストマーであり、ポリエーテルブロックアミド型とポリエーテルエステルブロックアミド型との2種類に大別される。ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等が例示でき、ポリエーテルとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコール等が例示できる。上記ポリアミド系エラストマーは、商業的には、UBEポリアミドエラストマー（宇部興産社製）、ダイアミド（ダイセルヒュルス社製）、PEBAX（東レ社製）、グリロンELY（エムスジャパン社製）、ノバミッド（三菱化学社製）、グリラックス（大日本インキ化学工業社製）等として入手可能である。

【0070】 アクリル系エラストマーは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有する単量体及び／又はアクリロニトリルやエチレン等のビニル系単量体とを共重合して得られるエラストマーである。アクリル系エラストマーとしては、アクリロニトリル-ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体等が例示できる。

【0071】 シリコーン系エラストマーは、オルガノポリシロキサンを主成分としたエラストマーであり、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系又はポリジフェニルシロキサン系のシリコーン系エラストマーが例示できる。オルガノポリシロキサンをビニル基、アルコキシ基等で変性したエラストマーを用いてもよい。シリコーンエラストマーは、商業的には、KEシリーズ（信越化学社製）SEシリーズ、CYシリーズ、SHシリーズ（以上、東レダウコーニングシリコーン社製）等として入手可能である。

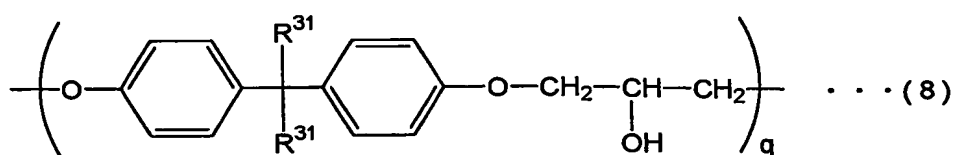
【0072】 また、上記したエラストマー以外に、ゴム変性したエポキシ樹脂やエポキシ樹脂に上記したエラストマーの粒状物を混練したもの等を用いることができる。ゴム変性したエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂のエポキシ基の少なくとも一部を、両末端カルボキシシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、末端アミノ変性シリコーンゴム等で変性してなるものである。

【0073】 さらに、エラストマーとしては、両末端カルボキシシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体や、ポリエステル系エラストマーであるエスペル（エスペル1612、エスペル1620、日立化成工業社製）を用いることもできる。

【0074】

（フェノキシ樹脂）

感光性樹脂組成物は、フェノキシ樹脂を更に含有するものであるとより好適である。フェノキシ樹脂を含有させることにより、得られる感光性樹脂組成物をソルダーレジストに用いた際のプリント配線板の導体層との密着性を更に向上させることができるのみならず、硬化物の可とう性も向上させることができる。フェノキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（８）で表される繰り返し単位を有するフェノキシ樹脂を用いることができる。



【００７５】 式中、 R^{31} は水素原子又はメチル基であり、 q は３０以上の整数を示す。フェノキシ樹脂は、 R^{31} が水素原子であるもの、 R^{31} がメチル基であるもの又は R^{31} が水素原子である構造単位と R^{31} がメチル基である構造単位との両方が存在するもののいずれであってもよい。

【００７６】 R^{31} がメチル基であるフェノキシ樹脂としては、例えば、ＹＰ－５０、ＹＰ－５０Ｓ、ＹＰ－５５（以上、東都化成社製）、エピコート１２５６（ジャパンエポキシレジン社製）、ＰＫＨＣ、ＰＫＨＨ、ＰＫＨＢ（以上、ＩｎＣｈｅｍ Ｃｏｒｐ．社製）等が商業的に入手可能である。

【００７７】 R^{31} が水素原子である構造単位と R^{31} がメチル基である構造単位との両方が存在するフェノキシ樹脂としては、例えば、ＹＰ－７０、ＦＸ２３９（以上、東都化成社製）、エピコート４２５０、エピコート４２７５（以上、ジャパンエポキシレジン社製）等が商業的に入手可能である。

【００７８】 これらのフェノキシ樹脂は、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、２０，０００～１００，０００であることが好ましく、３０，０００～８０，０００であることがより好ましい。重量平均分子量が上記範囲のフェノキシ樹脂を用いる

ことにより、感光性樹脂組成物の硬化物の可とう性を向上させることができる。
なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算して求めることができる。

5 【0079】

（ブロックイソシアネート）

感光性樹脂組成物には、ブロックイソシアネートを更に含有させることもできる。ブロックイソシアネートを含有させることにより、感光性樹脂組成物の硬化物の硬化性が更に良好となる。

10 【0080】 ブロックイソシアネートは、ポリイソシアネート化合物にブロック剤が付加してなる化合物である。ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロ
15 ンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物や、これらのアダクト体、ビュレット体又はイソシアヌレート体が例示できる。

20 【0081】 ブロック剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、エチルフェノール等のフェノール系ブロック剤； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム及び β -プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリ
25 コールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、

5 乳酸メチル、乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤；ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*tert*-ブチルメルカプタン、チオフェノール、
10 メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；メチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系ブロック剤等が例示できる。

【0082】 上記のポリイソシアネート及びブロック剤からなるブロックイソシアネートは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0083】

(炭素-炭素二重結合を有する重合性化合物の非エラストマー状重合体)

15 感光性樹脂組成物には、炭素-炭素二重結合を有する重合性化合物の非エラストマー状重合体を更に含有することもできる。感光性樹脂組成物がこのような重合体を含有していると、より高い強度を有する硬化物が得られるようになるとともに、回路形成用基板等への密着性も更に向上する。なお、非エラストマー状重合体とは、「JIS (Japanese Industrial Standards) K6200で定義される
20 エラストマー」の性質を示さない重合体、すなわち、室温でゴム状弾性を示さない高分子物質を意味する。このような非エラストマー状重合体は、重合に用いられる炭素-炭素二重結合を有する重合性化合物を適宜選択することにより得られる。例えば、非エラストマー状重合体がコポリマーである場合は、得られる重合体がエラストマーの性質を有しないように、炭素-炭素二重結合を有する重合性化合物の比をデザインすればよい。非エラストマー状重合体としては、(メタ)ア
25 クリロイル基を有する重合性化合物を重合して得られる非エラストマー状重合体

が好ましい。

【0084】 このような重合体を形成するための重合性化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（エチレン基の数が2～14のもの）、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（プロピレン基の数が2～14のもの）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；ビスフェノールAジオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ（メタ）アクリレート等のビスフェノールAジオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリレート等のグリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物；無水フタル酸等の多価カルボン酸と β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基及び炭素-炭素二重結合を有する物質とのエステル化物；（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の（メタ）アクリル酸のアルキルエステル；トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルとの反応物；トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルとの反応物等のウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0085】

(その他成分)

感光性樹脂組成物には、上記以外のその他成分を更に含有させることもできる。その他成分としては、例えば、熱硬化促進剤が例示できる。熱硬化促進剤としては、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ジシアンジアミド、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ハードナーHT 972（チバガイギー社製）等の芳香族アミン類；無水フタル酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族酸無水物；無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂肪族酸無水物；アセチルアセトナート亜鉛等のアセチルアセトン金属塩；エナミン、オクチル酸スズ、第4級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等の第3級ホスフィン類；トリーn-ブチル（2, 5-ジヒドロキシフェニル）ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロポロエート等のポロエート；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のアンチモネート類、ジメチルベンジルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン、m-アミノフェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノフェノール）、テトラメチルグアニジン等の第3級アミン類；2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類が例示でき、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0086】 また、その他成分として、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、

酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知の着色剤、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等の重合禁止剤、ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、ビニル樹脂系の消泡剤、シランカップリング剤、三酸化アンチモン等の難燃性助剤等の添加剤を単独で又は2種以上を組み合わせる含有させることができる。

【0087】 さらに、その他成分として、有機溶剤を添加してもよい。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶媒等が例示できる。これらの有機溶剤を感光性樹脂組成物に加え、溶解させることにより、取り扱い等の簡便化を図ることが可能となる。

【0088】

(各成分の配合量)

A成分の配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して、30～80重量部であることが好ましく、40～60重量部であることがより好ましい。A成分の配合量が30重量部未満であると、印刷インキとして用いる際の塗布性が低下する傾向があり、80重量部を超えると、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0089】 B成分の配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して0.5～30重量部であることが好ましく、3～15重量部であることがよ

り好ましい。B成分の配合量が0.5重量部未満であると、アルカリ溶液により露光部を除去する際に未露光部も溶出され、これによりレジストパターンの解像度が低下する傾向があり、30重量部を超えると、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

- 5 【0090】 C成分の配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して0.5～20重量部であることが好ましく、2～15重量部であることがより好ましく、1～10重量部であることが更に好ましい。C成分の配合量が0.5重量部未満であると、アルカリ溶液により露光部を除去する際に未露光部も溶出され、これによりレジストパターンの解像度が低下する傾向があり、20重量部を超えると、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

- 10 【0091】 D成分の配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して、2～50重量部とすることが好ましく、10～40重量部とすることがより好ましい。D成分の配合量が2重量部未満であると感光性樹脂組成物の硬化物の耐熱性が低下する傾向があり、50重量部を超えると解像度が低下する傾向がある。

- 15 【0092】 感光性樹脂組成物中に、エラストマーを更に含有させる場合、エラストマーの配合量は、A成分の重量100重量部に対して0.5～20重量部とすることが好ましく、1.0～10重量部とすることがより好ましい。

- 20 【0093】 フェノキシ樹脂を更に含有させる場合、フェノキシ樹脂の配合量は、A成分の重量100重量部に対して0.5～10重量部とすることが好ましく、1.0～8.0重量部とすることがより好ましい。

- 25 【0094】 ブロックイソシアネートを更に含有させる場合は、その含有量は、A成分の重量100重量部に対して0.5～10重量部とすることが好ましく、1.0～8.0重量部とすることがより好ましい。

- 25 【0095】
(感光性エレメント)

図 1 は、感光性エレメントの一実施形態を示す模式断面図である。この感光性エレメント 1 は、支持体 2 と、支持体 2 上に形成された本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層 4 とを備えるものである。感光性エレメント 1 は、例えば、本発明の感光性樹脂組成物を有機溶剤等に溶解させた後、かかる溶液を
5 ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアーナイフコータ、ダイコータ、バーコータ等の公知の方法で、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等からなる支持体 2 上に塗布し、加熱乾燥することにより得ることができる。なお、形成された感光性樹脂組成物層 4 上には、該層を被覆する保護フィルムを更に備えていてもよい。

10 【0096】

(レジストパターンの形成方法)

本発明によるレジストパターンの形成方法は、絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを有する積層基板の絶縁基板上に、導体層を覆うように上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を積
15 層させ、該感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させ、次いで、該露光部以外の部分を除去することを特徴とするものである。

【0097】 積層方法としては、本発明の感光性樹脂組成物をロールミル、ビーズミル等で混練、混合するか又は溶媒に溶解して、絶縁基板上に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、静電塗装法等の公知
20 の方法により 10～200 μm の膜厚となるように塗布し、その後、60～110℃に乾燥させることにより積層させる方法がある。また、上記本発明の感光性エレメントにおける感光性樹脂組成物層を、加熱しながら絶縁基板上に圧着することにより積層させる方法も例示できる。したがって、基板上に積層された感光性樹脂組成物層は、感光性樹脂組成物が溶剤等の揮発成分を含む場合は、溶剤の
25 大部分が除去された後の成分が主成分となる。

【0098】 このようにして積層が完了した後、感光性樹脂組成物層の所定部

分に活性光線を照射して露光部を形成させる。露光部を形成させる方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法が挙げられる。この際、マスクは感光性樹脂組成物上に直接接触させてもよく、透明なフィルムを介して接触させてもよい。

- 5 【0099】 活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。

- 10 【0100】 露光後、アルカリ性水溶液を用い、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により露光部以外の部分を除去して現像を行い、レジストパターンを形成させる。なお、レジストパターン形成後に、 $1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ の露光又は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、30分～12時間の加熱による後硬化を更に行ってもよい。

- 15 【0101】 アルカリ性水溶液としては、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための
20 少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

- 25 【0102】 上述のような方法によって、回路パターンが形成された導体層上に積層された感光性樹脂組成物層にレジストパターンの形成を行うことができる。レジストパターンの形成された感光性樹脂組成物層は、実装部品の接合時に、導体層上の不必要な部分へのはんだの付着を防ぐためのソルダーレジストとして機能する。

- 30 【0103】 このソルダーレジストは、上記本発明の感光性樹脂組成物を用い

たものであるため、高解像度のレジストパターンが形成されており、また、かかるソルダーレジストは導体層との密着性が極めて良好であるため導体層からの剥離が極めて少なく、さらに耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性にも優れるという特性を有するものとなる。

5 【0104】

(プリント配線板)

図2は、本発明のプリント配線板の一実施形態を表す模式断面図である。このプリント配線板11は、絶縁基板12と、絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層14と、導体層14を覆うように絶縁基板12上に形成されているレジスト層16と、を備えるプリント配線板であって、レジスト層16が、上
10 記本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなるものであり、レジスト層16は、導体層4の少なくとも一部が露出するように開口部18を有することを特徴とするものである。

【0105】 プリント配線板11は、開口部18を有しているため、CSPや
15 BGA等において、実装部品（図示せず）を導体層14にはんだ等を用いて接合することができ、いわゆる表面実装が可能となる。レジスト層16は、接合のためのはんだ付けの際に、導体層14の不必要な部分にはんだが付着することを防ぐためのソルダーレジストとしての役割を有しており、また、実装部品接合後においては、導体層14を保護するための永久マスクとしての役割も有するもの
20 となる。

【0106】 プリント配線板11は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、金属箔張り積層板（銅張り積層板等）をエッチングする等、公知の方法により、絶縁基板12上に次に導体層14のパターンを形成させる。次に、導体層14が形成された絶縁基板12上に、導体層14を覆うようにして本
25 発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を積層させる。更に、積層された感光性樹脂組成物層に所定のパターンを有するマスクを介して活性光線を

照射することにより硬化させ、未露光部を除去（例えばアルカリ現像等）することによって開口部 18 を有するレジスト層 16 を形成させる。なお、レジスト層 16 は、感光性樹脂組成物が溶剤等の揮発成分を含有している場合は、かかる揮発成分の大部分が除去された後の感光性樹脂組成物の硬化物である。

5 【0107】 絶縁基板 12 上への感光性樹脂組成物層の積層、活性光線の照射及び未露光部の除去は、上述のレジストパターンの形成方法における場合と同様の方法により行うことができる。

10 【0108】 プリント配線板 11 におけるレジスト層 16 は、上記本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなるものであり、導体層 14 との密着性に優れているため導体層 14 からの剥離が少なく、更に耐 PCT 性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性にも優れたものとなる。

【0109】

〈実施例〉

15 以下、本発明の好適な実施例について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0110】

（合成例 1：A 成分の合成）

20 A1 成分である YDPF-1000（東都化成社製）400 重量部、A2 成分であるアクリル酸 72 重量部、メチルヒドロキノン 0.5 重量部、カルビトールアセテート 120 重量部を反応容器に入れ、90℃に加熱し攪拌することにより混合物を溶解しながら反応させた。次に、得られた溶液を 60℃に冷却し、トリフェニルホスフィン 2 重量部を加えて 100℃に加熱して、溶液の酸価が 1 mg KOH/g 以下になるまで反応させた。反応後の溶液に A4 成分であるテトラヒドロ無水フタル酸 100 重量部とカルビトールアセテート 85 重量部を加え、
25 80℃に加熱して約 6 時間反応させた後に冷却し、固形分の濃度が 75 重量%である A 成分の溶液を得た。

【0111】

(合成例2：炭素－炭素二重結合を有する重合性化合物の非エラストマー状重合体の合成)

炭素－炭素二重結合を有する重合性化合物であるメタクリル酸、メタクリル酸
5 メチル、メタクリル酸ブチル及びアクリル酸2－エチルヘキシルの各成分を、メ
チルセロソルブ／トルエン溶媒(重量比6／4の混合溶媒)中で共重合させて(重
量比；メタクリル酸／メタクリル酸メチル／メタクリル酸ブチル／アクリル酸2
－エチルヘキシル＝25／50／5／20)、重量平均分子量80000の共重合
10 体(この共重合体を以下、「E成分」という。)を40重量%含むメチルセロソル
ブ／トルエンの溶液を得た。

【0112】

(比較合成例1)

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(ESCN-195、住友化学社製)3
82重量部、アクリル酸90重量部、メチルヒドロキノン0.5重量部、カル
15 ビトールアセテート120重量部を反応容器に入れ、90℃に加熱して攪拌する
ことにより、混合物を溶解しながら反応させた。次に、得られた溶液を60℃に
冷却し、トリフェニルホスフィン2重量部を加えて100℃に加熱し、溶液の酸
価が1mg KOH／g以下になるまで反応させた。反応後の溶液にテトラヒドロ
20 無水フタル酸100重量部とカルビトールアセテート85重量部を加え、80℃
に加熱して約6時間反応させた後に冷却して、固形分の濃度が75重量%である
溶液を得た。

【0113】

(実施例1～10及び比較例1～2)

合成例1、合成例2及び比較合成例1で得られた溶液を用い、表1及び2に示
25 す組成に従って実施例1～10、比較例1～2の組成物a及び組成物bをそれぞ
れ配合し、3本ロールミルで混練した。次に、組成物aを70重量部、組成物b

を30重量部それぞれ配合し、実施例1～10、比較例1～2の感光性樹脂組成物を得た。

(表1)

	成分		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組成物 ^a	A成分	合成例1の溶液	86	80	80	80	75
		比較合成例1の溶液	—	—	—	—	—
	C成分	イルガキュア907 ^{*1}	7	7	7	7	7
		カヤキュアDET _X -S ^{*2}	2	2	2	2	2
	エラストマー	XER-91 ^{*3}	—	6	—	—	3
	フェノキシ樹脂	YP-50 ^{*4}	—	—	6	—	3
	ブロックイソシアネート	BL-3257 ^{*5}	—	—	—	6	5
	エポキシ樹脂硬化剤	C11Z-A ^{*6}	2	2	2	2	2
	E成分	合成例2の溶液	—	—	—	—	—
	その他成分	フタロシアニングリーン	1	1	1	1	1
		γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン	1	1	1	1	1
		硫酸バリウム	10	10	10	10	10
		シリカ	20	20	20	20	20
		タルク	5	5	5	5	5
組成物 ^b	B成分	カヤラッドDPHA ^{*7}	10	10	10	10	10
	D成分	ESLV-120TE ^{*8}	15	15	15	15	15
	その他成分	カルビトールアセテート	15	15	15	15	15
		シリカ	20	20	20	20	20
		硫酸バリウム	30	30	30	30	30

(表 2)

	成分		実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	実施 例10	比較 例1	比較 例2
組成 物a	A成分	合成例1の溶液	76	70	80	80	75	—	—
		比較合成例1の溶液	—	—	—	—	—	86	80
	C成分	イルガキュア907* ¹	7	7	7	7	7	7	7
		カヤキュアDETX-S * ²	2	2	2	2	2	2	2
	エラストマー	XER-91* ³	—	6	—	—	3	—	6
	フェノキシ樹脂	YP-50* ⁴	—	—	6	—	3	—	—
	ブロックイソシア ネート	BL-3257* ⁵	—	—	—	6	5	—	—
	エポキシ樹脂硬 化剤	C11Z-A* ⁶	2	2	2	2	2	2	2
	E成分	合成例2の溶液	10	10	10	10	10	—	—
	その他成分	フタロシアニングリー ン	1	1	1	1	1	1	1
		γ-グリシドキシプロ ピルトリエトキシシラン	1	1	1	1	1	1	1
		硫酸バリウム	10	10	10	10	10	10	10
		シリカ	20	20	20	20	20	20	20
		タルク	5	5	5	5	5	5	5
組成 物b	B成分	カヤラッドDPHA* ⁷	10	10	10	10	10	10	10
	D成分	ESLV-120TE* ⁸	15	15	15	15	15	15	15
	その他成分	カルビトールアセテ ート	15	15	15	15	15	15	15
		シリカ	20	20	20	20	20	20	20
		硫酸バリウム	30	30	30	30	30	30	30

【0114】 なお、表中、各成分の数字は重量部を示す。また、*1～*8は
5 以下の化合物を意味する。

1 : 2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロ
パン-1-オン (チバガイギー社製)、

2 : 2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化薬社製)、

3 : 両末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体 (日本合成ゴム社製)、

4 : フェノキシ樹脂 (東都化成社製)、

5 5 : ブロックイソシアネート (住友バイエル社製)、

6 : 2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾール-(1')] -エチル-S-トリアジン (四国化成社製)、

7 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬社製)、

8 : 1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート (新日鐵化学社製)。

10 【0115】 得られた実施例1~10、比較例1~2の感光性樹脂組成物をスクリーン印刷法により、120メッシュのテトロンスクリーンを用いて、乾燥後の厚さが約30 μ mとなるように銅張り積層板に塗布し、熱風循環式乾燥機により80℃で30分間乾燥させ、基板、銅箔層、感光性樹脂組成物層をこの順に有する樹脂付き銅張り積層板を得た。

15 【0116】 この樹脂付き銅張り積層板を用い、以下に示した方法により現像性、密着性、はんだ耐熱性、耐電食性、耐熱衝撃性及び耐PCT性の評価を行った。得られた結果をまとめて表3及び4に示す。

【0117】

(現像性)

20 上で得られた樹脂付き銅張り積層板の感光性樹脂組成物層に、ステップタブレット21段 (ストーファ社製) を密着させ、紫外線露光装置を用いて積算露光量500mJ/cm²の露光を行った後、1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間スプレー現像を行った。現像後の樹脂付き銅張り積層板を目視観察することにより現像残りの有無を確認し、以下の基準に従って評価を行った。

25 ○ : 現像残り無し

× : 現像残り有り

【0118】 以下の評価においては、以下に示す方法でレジストパターンの形成された試験板を用いて試験を行った。

- 5 【0119】 樹脂付き銅張り積層板の感光性樹脂組成物層に、所定のパターンを有するネガマスクを密着させ、紫外線露光装置により $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光を行った。次に、1%の炭酸ナトリウム水溶液を用い、 $1.8 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の圧力で60秒間スプレー現像を行い未露光部の除去を行った後、 150°C 、1時間の加熱を行い、試験板を得た。

【0120】

(密着性)

- 10 得られた試験板を用い、JIS K5400に準じた方法により、剥離試験を行った。すなわち、試験板の感光性樹脂組成物層に1mmの碁盤目を100個作成して、碁盤目にセロハンテープを貼り付けた後に引き剥がした。引き剥がし後の碁盤目の剥離状態を観察し、以下の基準に従って密着性の評価を行った。

○：碁盤目の90/100以上が剥離無し。

- 15 △：碁盤目の50/100以上90/100未満が剥離無し。

×：碁盤目の50/100未満が剥離無し。

【0121】

(はんだ耐熱性)

- 20 得られた試験板の感光性樹脂組成物層に水溶性フラックスを塗布した後、 260°C のはんだ槽に10秒間浸漬した。これを6回行った後、塗膜外観を観察し、以下の基順に従ってはんだ耐熱性の評価を行った。

○：塗膜外観に剥離若しくはふくれが無く、はんだのもぐりが無い。

×：塗膜外観に剥離若しくはふくれがあるか又ははんだのもぐりがある。

【0122】

- 25 (耐電食性)

得られた試験板を 85°C 、85%RH、100Vの条件で1000時間放置し

た後、感光性樹脂組成物層の絶縁抵抗値を測定し、以下の基準に従って耐電食性の評価を行った。

○：絶縁抵抗値が $10^{10} \Omega$ 以上。

△：絶縁抵抗値が $10^8 \Omega$ 以上 $10^{10} \Omega$ 未満。

5 ×：絶縁抵抗値が $10^8 \Omega$ 未満。

【0123】

(耐熱衝撃性)

得られた試験板を、 -55°C で30分放置した後に 125°C で30分放置する過程を1サイクルとして、500サイクル行った後の試験板を目視及び顕微鏡で
10 観察し、以下の基準に従って耐熱衝撃性の評価を行った。

○：クラック発生なし。

×：クラック発生あり。

【0124】

(耐PCT性)

15 得られた試験板を 121°C 、2気圧の条件下に所定時間放置した(PCT処理)後、塗膜外観を目視観察した。次に、PCT処理後の試験板を用いて密着性試験と同様の剥離試験を行った。塗膜外観は以下の基準に従い、密着性は密着性試験と同様の基準に従って、PCT処理後の塗膜外観、密着性の評価を行った。

○：塗膜外観にふくれ及び白化ふくれ無し。

20 ×：塗膜外観にふくれ又は白化ふくれが発生。

【0125】

(表 3)

項目			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
現像性			○	○	○	○	○
密着性			○	○	○	○	○
はんだ耐熱性			○	○	○	○	○
耐電食性			○	○	○	○	○
耐熱衝撃性			○	○	○	○	○
耐PCT性	96 時間後	塗膜外観	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	○
	168 時間後	塗膜外観	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	○

(表 4)

項目			実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2
現像性			○	○	○	○	○	○	○
密着性			○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性			○	○	○	○	○	○	○
耐電食性			○	○	○	○	○	△	○
耐熱衝撃性			△	△	△	△	○	×	×
耐PCT性	96 時間後	塗膜外観	○	○	○	○	○	×	×
								ふくれ	ふくれ
	168 時間後	密着性	○	○	○	○	○	×	×
	168 時間後	塗膜外観	×	○	○	○	○	×	×
			白化ふ くれ					白化ふく れ	白化ふく れ
	168 時間後	密着性	×	○	○	○	○	×	×

5

産業上の利用可能性

【0126】 本発明によれば、高解像度のレジストパターンが形成できるのみならず、プリント配線板のソルダーレジストとして用いた場合に導体層との密着性が優れることからソルダーレジストの剥離を低減でき、更に耐PCT性、耐電

食性、耐熱性及び耐熱衝撃性にも優れるソルダーレジストを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することが可能となる。

【0127】 また、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより高解像度が達成可能なレジストパターンの形成方法、かかるレジストパターンの形成方法により絶縁層が形成されたプリント配線板を提供することが可能となる。

5

請求の範囲

1. (A) 下記一般式 (1 a) で表される繰り返し単位及び下記一般式 (1 b) で表される繰り返し単位を有するエポキシ化合物と、

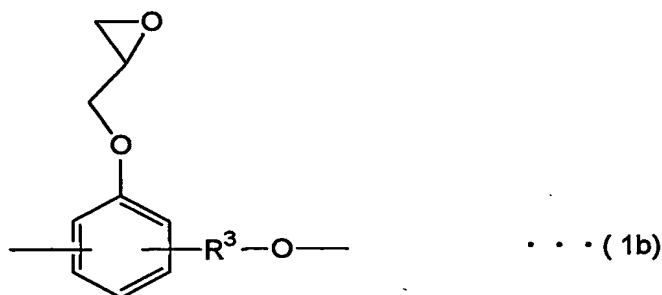
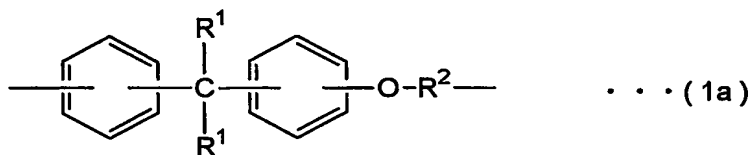
炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有する不飽和カルボキシル化合物と、の反応物に、

酸無水物を反応させてなる、炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有するポリマーと、

(B) 光重合性モノマーと、

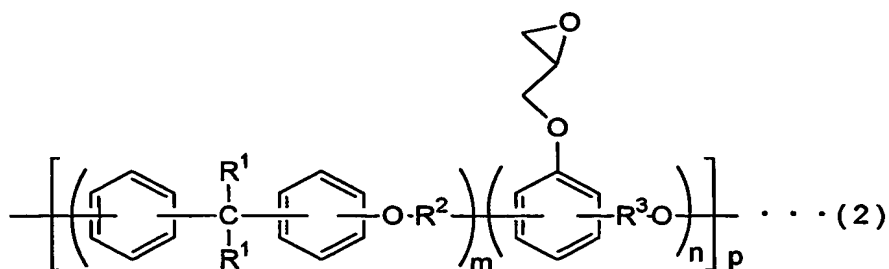
(C) 光ラジカル重合開始剤と、

(D) 前記ポリマー及び／又は前記光重合性モノマーの官能基と反応性を有する硬化剤と、を含む感光性樹脂組成物。



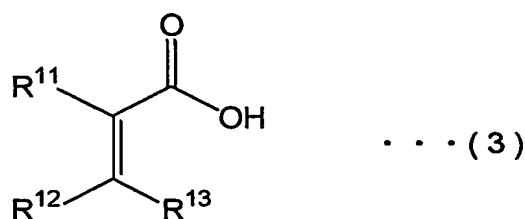
[式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 はアルキレン基を示す。]

2. 前記エポキシ化合物は、下記一般式 (2) で表されるエポキシ化合物である請求項1記載の感光性樹脂組成物。



[式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 はアルキレン基を示し、 m 及び n は $m+n$ が2～50となるような正の整数であり、 p は正の整数である。]

3. 前記不飽和カルボキシ化合物は、下記一般式(3)で表される化合物である請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。



[式中、 R^{11} は水素原子又はアルキル基、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、スチリル基、フルフリル基又はシアノ基を示す。]

4. 前記不飽和カルボキシ化合物は、(メタ)アクリル酸である請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

5. 前記不飽和カルボキシ化合物は、炭素-炭素二重結合を有する、二塩基酸のモノエステルである請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

6. 前記モノエステルは、酸無水物と、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と、を反応させてなるモノエステルである請求項5記載の感光性樹脂組成物。

7. エラストマーを更に含む請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

8. フェノキシ樹脂を更に含む請求項1～7のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

脂組成物。

9. ブロックイソシアネートを更に含む請求項1～8のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

5 10. 炭素－炭素二重結合を有する重合性化合物の非エラストマー状重合体を更に含む請求項1～9のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

11. 支持体と、該支持体上に形成された請求項1～10のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備える感光性エレメント。

10 12. 絶縁基板と該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを備える積層基板の前記絶縁基板上に、前記導体層を覆うように請求項1～10のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を積層させる工程と、

前記感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる工程と、

15 前記感光性樹脂組成物層における前記露光部以外の部分を除去する工程と、を有するレジストパターンの形成方法。

13. 絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、前記導体層を覆うように前記絶縁基板上に形成されているレジスト層と、を備えるプリント配線板であって、

20 前記レジスト層が、請求項1～10のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなるものであり、前記レジスト層は、前記導体層の少なくとも一部が露出するように開口部を有するプリント配線板。

図1

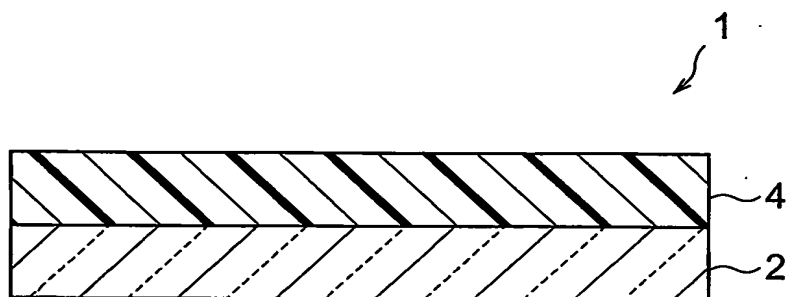
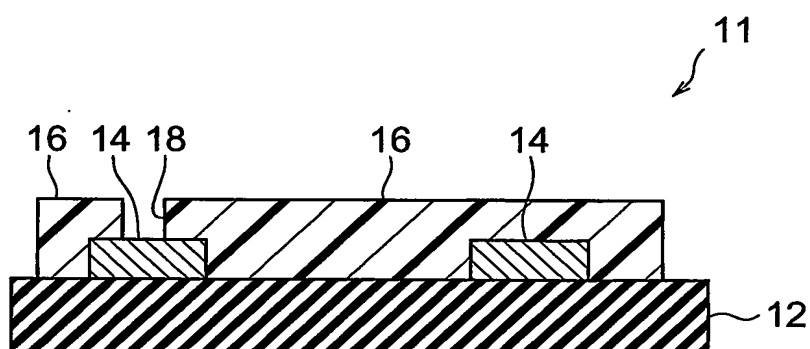


図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/027, 7/032, 7/035, H05K3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-99081 A (Tamura Kaken Kabushiki Kaisha), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2001-324805 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 6-138655 A (Ajinomoto Co., Inc.), 20 May, 1994 (20.05.94), Full text (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2003 (04.11.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12910

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-148226 A (Toto Kasei Kabushiki Kaisha), 05 July, 1986 (05.07.86), Full text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ G03F7/027, 7/032, 7/035,
 Int. Cl⁷ H05K3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-99081 A (タムラ化研株式会社) 2002. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-324805 A (三菱化学株式会社) 2001. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 6-138655 A (味の素株式会社) 1994. 05. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 61-148226 A (東都化成株式会社) 1986. 07. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-13